

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008313

International filing date: 22 April 2005 (22.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-129133  
Filing date: 26 April 2004 (26.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 23 June 2005 (23.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22. 4. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 2 9 1 3 3

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

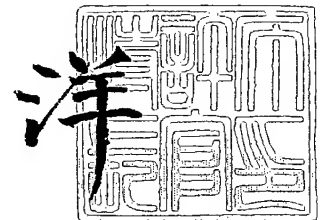
J P 2 0 0 4 - 1 2 9 1 3 3

出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

2 0 0 5 年 6 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-MS-303  
【提出日】 平成16年 4月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09K 11/77  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
究機構内  
【氏名】 広崎 尚登  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研  
究機構内  
【氏名】 末廣 隆之  
【特許出願人】  
【識別番号】 301023238  
【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
【代表者】 岸 輝雄  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-MS-303  
【提出日】 平成16年 4月26日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09K 11/77  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研  
                                究機構内  
    【氏名】 広崎 尚登  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研  
                                究機構内  
    【氏名】 末廣 隆之  
【特許出願人】  
    【識別番号】 301023238  
    【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
    【代表者】 岸 輝雄  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

M、Si、Al、Oの元素（ただし、MはLi、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の混合物）を少なくとも含む前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることを特徴とする酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 2】

前駆体化合物中に窒素（N）を含むことを特徴とする請求項 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 項または 2 項に記載の前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、 $M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$  ( $0 < x \leq 2$ ,  $0 < m \leq 6$ ,  $0 \leq n \leq 3$ ) で表される  $\alpha$  サイアロンを生成させることを特徴とする酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 4】

前駆体化合物が、加熱により二酸化ケイ素、酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素となる化合物（化合物 SiX）と、加熱によりMの酸化物、酸窒化物あるいは窒化物となる化合物（化合物 MX）と、加熱により酸化アルミニウム、酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムとなる化合物（化合物 AlX）の混合物であることを特徴とする請求項 1 項ないし 3 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 5】

SiXが二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）、酸窒化ケイ素（Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O）、窒化ケイ素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項 4 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 6】

MXが、Mの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項 4 項ないし 5 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 7】

AlXが、アルミニウムの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項 4 項ないし 6 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 8】

MX粒子およびAlX粒子の平均粒径がSiX粒子の平均粒径より小さいことを特徴とする請求項 4 項ないし 7 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 9】

SiXの平均粒径が2  $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項 4 項ないし 7 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 10】

MXおよびAlXがSiXの表面に付着してなることを特徴とする請求項 4 項ないし 9 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 11】

前駆体化合物が、MXとAlXとを溶剤に溶解させた溶液中にSiX粒子を分散させた後に、乾燥、脱溶剤して得られる、SiX粒子表面にMとAlの化合物が付着した形態の混合物であることを特徴とする請求項 4 項ないし 10 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

## 【請求項 12】

前駆体化合物が、MXとAlXとを溶解させた水溶液にSiXを分散させた後にクエン酸を加え、乾燥、脱水して得られる、複合クエン酸塩であることを特徴とする請求項 4 項

から 11 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

【請求項 13】

前駆体化合物が、MX と AlX とを溶解させた水溶液に SiX を分散させた後にクエン酸を加え、乾燥、脱水して得られる、複合クエン酸塩に加熱処理を施してクエン酸を分解除去した化合物であることを特徴とする請求項 4 項から 12 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

【請求項 14】

還元窒化雰囲気になくともアンモニアガスを含むことを特徴とする請求項 1 項ないし 13 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

【請求項 15】

還元窒化雰囲気がアンモニアと炭化水素ガスの混合ガス雰囲気であることを特徴とする請求項 1 項ないし 14 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

【請求項 16】

炭化水素ガスがメタンまたはプロパンガスであることを特徴とする請求項 15 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

【請求項 17】

M が少なくとも Ca を含むことを特徴とする請求項 1 項ないし 16 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

【請求項 18】

M が少なくとも Eu を含むことを特徴とする請求項 1 項ないし 17 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

【請求項 19】

前駆体化合物に、カルシウム、カリウム、アルミニウムから選ばれる元素のフッ化物、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩の 1 種または 2 種以上の反応促進剤を添加した後に還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、

$M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$  ( $0 < x \leq 2$ ,  $0 < m \leq 6$ ,  $0 \leq n \leq 3$ )

で表される  $\alpha$  サイアロンを生成させることを特徴とする請求項 1 項ないし 18 項のいずれか 1 項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

【請求項 20】

請求項 1 項ないし 19 項のいずれか 1 項に記載方法により製造された

$Cax1Eux2Si12-(m+n)Alm+nOnN16-n$

の組成で示される  $\alpha$  サイアロン粉末であり、

$0.4 \leq x1 \leq 1.5$

$0.01 \leq x2 \leq 0.4$

$0.8 \leq m \leq 3$

$0 \leq n \leq 2$

の条件を全て満たすことを特徴とする酸窒化物粉末。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】酸窒化物粉末およびその製造方法

## 【技術分野】

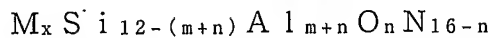
## 【0001】

本発明は、酸窒化物粉末とその製造に関する。さらに詳細には、蛍光体用途に適した、不純物混入による着色がなく、微細な $\alpha$ サイアロンを主体とする酸窒化物粉末とその製造に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

$\alpha$ サイアロンは一般式、



で示される化合物であり、 $\alpha$ 型の窒化ケイ素結晶にAlとOが置換型固溶すると同時に、金属元素Mが侵入型固溶したものである。xとmとnは固溶量（組成）を決めるパラメータであり、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 < m \leq 6$ 、 $0 \leq n \leq 3$ の範囲の値をとる。 $\alpha$ サイアロンを形成する金属元素Mとしては、Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが知られている。 $\alpha$ サイアロン焼結体は、耐熱性や耐食性に優れるため、切削工具や耐熱機械部品に使用されている。また、最近では、Euなどの光学活性な金属を $\alpha$ サイアロン格子中に固溶させることによって、紫外線や青色光で励起されて可視光を発光する蛍光体（特許文献1参照）としての用途が期待されている。

## 【0003】

【特許文献1】特開2002-363554号公報

## 【0004】

$\alpha$ サイアロンの製造方法としては、窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、M金属の酸化物の混合粉末を成型して1700～1800℃に加熱して焼結体の固形物を得る反応焼結法が一般的である。また、粉末状の $\alpha$ サイアロンの合成方法としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、M金属の酸化物にカーボン粉末を添加したものを窒素気流中で1400～1700℃に加熱して粉末を得る炭素還元窒化法（特許文献2参照）が知られている。

## 【0005】

【特許文献2】特許公報平4-60050号公報

## 【0006】

しかしながら、反応焼結法で得られるのは緻密な焼結体であり、微細な粉体は得られない。また、炭素還元窒化法では粒径0.1～2 $\mu$ mの微細な $\alpha$ サイアロン粉体を得られるものの、添加したカーボンが最終生成物に残るため着色を引き起こし、光学用途には適さない。

## 【0007】

$\alpha$ サイアロン以外の高純度窒化物粉末の合成法としては、酸化アルミニウム粉末をアンモニア及び炭化水素の混合ガス中で還元窒化して窒化アルミニウム粉末を得る方法（特許文献3参照）が知られている。さらに、酸化ケイ素粉末をアンモニア及び炭化水素の混合ガス中で還元窒化して窒化ケイ素粉末を得る方法（特許文献4参照）が報告されている。しかし、 $\alpha$ サイアロンに関しては、高純度、微細、不純物が少ない粉末の合成法は確立していなかった。

## 【0008】

【特許文献3】特開2002-97006号公報

【特許文献4】特公平7-91043号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明は、蛍光体用途に適した、不純物混入による着色のない微細な $\alpha$ サイアロン粉末

を主体とする酸窒化物粉末を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、かかる状況下、サイアロンを構成する元素を含む前駆体化合物に対して、還元窒化雰囲気中のガスを反応させる手法について鋭意研究を重ねた結果、特定の前駆体組成を有するものは、焼成反応により $\alpha$ サイアロン粉末となることを見出し、この知見を押し進めた結果、以下(1)～(20)に記載する構成を講ずることによって、微細で光学特性に影響を及ぼす炭素不純物が少ない粉末が得られることを知見したものである。本発明は、この知見に基づいてなされたものである。その構成は、以下(1)から(20)に記載のとおりである。

【0011】

(1) M、Si、Al、Oの元素(ただし、MはLi、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の混合物)を少なくとも含む前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることを特徴とする酸窒化物粉末の製造方法。

(2) 前駆体化合物中に窒素(N)を含むことを特徴とする前記(1)項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(3) 前記(1)項または(2)項に記載の前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、

$M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$  ( $0 < x \leq 2$ ,  $0 < m \leq 6$ ,  $0 \leq n \leq 3$ )

で表される $\alpha$ サイアロンを生成させることを特徴とする酸窒化物粉末の製造方法。

(4) 前駆体化合物が、加熱により二酸化ケイ素、酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素となる化合物(化合物SiX)と、加熱によりMの酸化物、酸窒化物あるいは窒化物となる化合物(化合物MX)と、加熱により酸化アルミニウム、酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムとなる化合物(化合物AlX)の混合物であることを特徴とする前記(1)項ないし(3)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(5) SiXが二酸化ケイ素( $SiO_2$ )、酸窒化ケイ素( $Si_2N_2O$ )、窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする前記(4)項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(6) MXが、Mの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする前記(4)項ないし(5)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(7) AlXが、アルミニウムの酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物から選ばれる1種または2種以上の混合物であることを特徴とする前記(4)項ないし(6)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(8) MX粒子およびAlX粒子の平均粒径がSiX粒子の平均粒径より小さいことを特徴とする前記(4)項ないし(7)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(9) SiXの平均粒径が $2\mu m$ 以下であることを特徴とする前記(4)項ないし(7)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(10) MXおよびAlXがSiXの表面に付着してなることを特徴とする前記(4)項ないし(9)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(11) 前駆体化合物が、MXとAlXとを溶剤に溶解させた溶液中にSiX粒子を分散させた後に、乾燥、脱溶剤して得られる、SiX粒子表面にMとAlの化合物が付着した形態の混合物であることを特徴とする前記(4)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(12) 前駆体化合物が、MXとAlXとを溶解させた水溶液にSiXを分散させた後にクエン酸を加え、乾燥、脱水して得られる、複合クエン酸塩であることを特徴とする前記(4)項から(11)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。



(13) 前駆体化合物が、MXとAlXとを溶解させた水溶液にSiXを分散させた後にクエン酸を加え、乾燥、脱水して得られる、複合クエン酸塩に加熱処理を施してクエン酸を分解除去した化合物であることを特徴とする前記(4)項から(12)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(14) 還元窒化雰囲気になくともアンモニアガスを含むことを特徴とする前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(15) 還元窒化雰囲気がアンモニアと炭化水素ガスの混合ガス雰囲気であることを特徴とする前記(1)項ないし(14)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(16) 炭化水素ガスがメタンまたはプロパンガスであることを特徴とする前記(15)項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(17) Mが少なくともCaを含むことを特徴とする前記(1)項ないし(16)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(18) Mが少なくともEuを含むことを特徴とする前記(1)項ないし(17)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(19) 前駆体化合物に、カルシウム、カリウム、アルミニウムから選ばれる元素のフッ化物、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩の1種または2種以上の反応促進剤を添加した後に還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、

$M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$  ( $0 < x \leq 2$ ,  $0 < m \leq 6$ ,  $0 \leq n \leq 3$ )

で表される $\alpha$ サイアロンを生成させることを特徴とする前記(1)項ないし(18)項のいずれか1項に記載の酸窒化物粉末の製造方法。

(20) 前記(1)項ないし(19)項のいずれか1項に記載方法により製造された

$Ca_{x1} Eu_{x2} Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$

の組成で示される $\alpha$ サイアロン粉末であり、

$0.4 \leq x1 \leq 1.5$

$0.01 \leq x2 \leq 0.4$

$0.8 \leq m \leq 3$

$0 \leq n \leq 2$

の条件を全て満たすことを特徴とする酸窒化物粉末。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、特定の前駆体組成を有するものを、焼成反応することにより高純度かつ微細な $\alpha$ サイアロン粉末を得ることが出来、得られるサイアロン蛍光体は、従来のサイアロン粉末より微細で高純度であり、蛍光体として極めて適している、特有かつ格別の効果が奏せられる。このような微細な蛍光体粉末は、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種分野における材料設計において、新規性のある有用な材料を提供した意義は大きいし、産業の発展に大いに寄与することが期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に本発明を以下実施例及び図面に基づいてについて詳しく説明する。

本発明では、前駆体化合物として、M、Si、Al、Oの元素（ただし、MはLi、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種または2種以上の混合物）を少なくとも含むものを使用する。また、必要に応じて、これらの元素に加えて窒素(N)を含む物を使用することができる。前駆体を構成する元素のうち、M、Si、Alの大部分は焼成中に揮散することなく反応物中に残留する。一方、Oの一部は焼成中に雰囲気ガスと反応して反応物の外に取り除かれ、代わりに反応ガスからNが反応物中に導入される。このようにして、前駆体化合物からM-Si-Al-O-Nからなる $\alpha$ サイアロン組成の酸窒化物が合成される。

【0014】

前駆体化合物としては、加熱により二酸化ケイ素、酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素となる化合物（化合物 Si X）と、加熱により M の酸化物、酸窒化物あるいは窒化物となる化合物（化合物 MX）と、加熱により酸化アルミニウム、酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムとなる化合物（化合物 Al X）の混合物を用いることができる。

#### 【0015】

加熱により二酸化ケイ素になる化合物とは、空気中や酸素を含む雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに二酸化ケイ素になる化合物であり、加熱により酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素になる化合物とは、窒素やアンモニアなどのガスを構成する分子中に窒素元素を含むガスの雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに酸窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素になる化合物である。Si X としては、二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>：シリカガラス、シリカゾル、シリカゲル、結晶質シリカ）、酸窒化ケイ素（Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O）、窒化ケイ素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>：α型結晶、β型結晶、アモルファス）などを挙げることができる。

#### 【0016】

加熱により M の酸化物となる化合物とは、空気中や酸素を含む雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに M の酸化物になる化合物であり、加熱により M の酸窒化物あるいは窒化物になる化合物とは、窒素やアンモニアなどのガスを構成する分子中に窒素元素を含むガスの雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに M の酸窒化物あるいは窒化物になる化合物である。MX としては、M の酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、有機酸塩、クエン酸塩などを挙げることができる。

#### 【0017】

加熱により酸化アルミニウムになる化合物とは、空気中や酸素を含む雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに酸化アルミニウムになる化合物であり、加熱により酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムとなる化合物とは、窒素やアンモニアなどのガスを構成する分子中に窒素元素を含むガスの雰囲気中または不活性雰囲気中で加熱したときに酸窒化アルミニウムあるいは窒化アルミニウムになる化合物である。Al X としては、Al の酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、フッ化物、有機酸塩、クエン酸塩などを挙げることができる。

#### 【0018】

前駆体中の M、Si、Al の元素の割合は、還元窒化後に、 $M_x Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$  ( $0 < x \leq 2$ ) となるように、M、Si、Al の比を決めるのがよい。O と N の比は最終製品の割合よりも O が多い組成とするのがよい。このようにして決められた組成の前駆体を焼成するにあたり、焼成反応の時間により制御して O/N 比が所定の値となったところで反応を終了させることにより、所定の組成の α サイアロンを得ることができる。

#### 【0019】

特に微細な粉末を得たい場合は、つぎの方法によるのがよい。Si X の平均粒径が 2 μm 以下のものを用いて、MX 粒子および Al X 粒子の平均粒径を Si X 粒子の平均粒径より小さくし、さらに好ましくは、MX および Al X が Si X の表面に付着してなる形態を持つ前駆体を用いるのがよい。このような形態の前駆体を出発とすると、加熱中に Si X 表面で MX と Al X が反応して、比較的低温で効率よく α サイアロンが形成されることにより、Si X の大きさに近い微細な α サイアロンを合成することができる。この手法では、Si X としては、反応性と微細な粉末が得られることから、特に、二酸化ケイ素と窒化ケイ素が出発原料として優れている。

#### 【0020】

このような形態の前駆体を得る方法は特に規定しないが、次の方法によれば効率よく付着形態を制御した前駆体を得られる。M を含む化合物とアルミニウムを含む化合物とを溶剤に溶解させた溶液中に Si X 粒子（好ましくは二酸化ケイ素または窒化ケイ素粒子）を分散させた後に、乾燥、脱溶剤することにより、Si X 粒子表面に M と Al の塩が付着した形態の前駆体化合物が得られる。

#### 【0021】

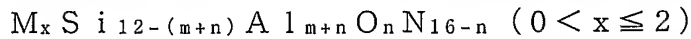
この工程の一手法として、MXとAlXを水溶液としたものにSiXを均一に分散させ攪拌しながらクエン酸を添加してSiX粒子の表面にMXとAlXのクエン酸塩を付着させた後に乾燥、脱水して得た複合クエン酸塩の前駆体化合物を焼成して合成する手法を挙げることができる。ここで用いるMXとしては、Mの硝酸塩や塩化物を、AlXとしては、アルミニウムの硝酸塩や塩化物を挙げることができる。

#### 【0022】

別の手法として、MXとAlXを水または溶剤に溶解させ、これにSiXを均一に分散させた後に、噴霧乾燥して得たSiX粒子表面にMXとAlXが付着した前駆体化合物を焼成する手法を挙げることができる。

#### 【0023】

本発明では、前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることにより、



で表される $\alpha$ サイアロンを生成させる還元窒化処理が行われる。

#### 【0024】

還元窒化処理に用いられる雰囲気ガスは、アンモニアガスまたはアンモニアガスと炭化水素ガスの混合ガスが適している。また必要に応じて、窒素ガスやアルゴンガスなどとの混合ガスとすることができる。アンモニアガスを用いた場合は、アンモニア中の水素が前駆体中の酸素を除去し、アンモニア中の窒素が替わりに前駆体に取り込まれる。アンモニアガスと炭化水素ガスの混合ガスを用いた場合は、炭化水素ガスと前駆体中の酸素が反応してH<sub>2</sub>OやCOとして取り除かれ、アンモニア中の窒素が替わりに前駆体に取り込まれる。

#### 【0025】

炭化水素ガスとしては、反応条件で気体であることが必要であり、メタン、プロパンやLNGなどの短鎖の炭化水素ガスが用いられる。混合ガス中のアンモニアに対する炭化水素の割合は、3容積%以下が望ましい。3容積%を超えると焼成中に炭素が析出して粉体中に残留する。最適なガスの流速は反応容器によって異なるが、0.01~0.1m/秒が適当な値である。反応温度は、1300℃~1800℃、望ましくは1400℃~1600℃である。この温度範囲内で、低温で焼成すると微細な粉末が得られ、高温で焼成するとやや粒径が大きい結晶性が良い粉末が得られる。反応時間は原料粉末の組成や種類によって異なるが、ガス還元窒化による酸素量減少と窒素量増加が $\alpha$ サイアロンの理論値となったところで終了するのが良い。典型的な反応時間は0.5~5時間である。

#### 【0026】

本発明では必要に応じて、ガス還元窒化反応を促進するために、前駆体化合物に、カルシウム、カリウム、アルミニウムから選ばれる元素のフッ化物、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩の1種または2種以上の反応促進剤を添加した後に還元窒化雰囲気中で加熱処理を施すことができる。これらの反応促進剤は高温で液相を生成して拡散が活発になるため反応が効率よく進む。また、粒成長も促進されるため、特に大きな粒径の粉末を製造する場合はこれらの反応促進剤を添加すると良い。上記の反応促進剤のなかでも、フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)、塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)、フッ化アルミニウム(AlF<sub>3</sub>)、塩化アルミニウム(AlCl<sub>3</sub>)が効果が大きい。反応促進剤の添加割合は、前駆体化合物100gに対して0.5gから20gの範囲がよい。0.5gより少ないと反応促進効果が少なく、20gより多いと他の組成物ができるため好ましくない。また、必要に応じて反応後に、反応促進剤を溶解する溶剤(水、有機溶剤、酸)で処理することができる。なかでもフッ化水素酸、硫酸、塩酸、硝酸の1種または2種以上の混合物の水溶液は反応促進剤の除去効果が高い。

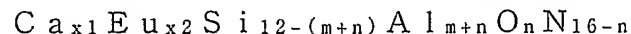
#### 【0027】

本発明では $\alpha$ サイアロンの組成を特に規定しないが、Ca- $\alpha$ サイアロンを母体結晶として光学活性な希土類元素(Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybなど)を付活した蛍光体を合成する場合は、MXに少なくともCaと付活元

素を含む組成を使うことができる。特に、MXにCaとEuを含むものは、高い輝度の蛍光体となる。

#### 【0028】

上記に記載された方法により製造された $\alpha$ サイアロン粉末のなかでも、



の組成で示され、

$$0.4 \leq x1 \leq 1.5$$

$$0.01 \leq x2 \leq 0.4$$

$$0.8 \leq m \leq 3$$

$$0 \leq n \leq 2$$

の条件を全て満たす組成の粉末は黄色を発光する蛍光体となる。この組成の $\alpha$ サイアロン粉末では、2価のEuイオンが発光中心となって紫外線あるいは青色の可視光を吸収して黄色の発光を示す。これは、青色LEDと組み合わせた白色LED照明器具に適した蛍光体である。

#### 【実施例】

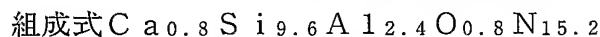
#### 【0029】

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0030】

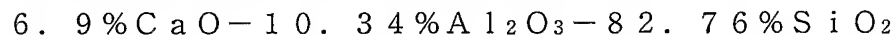
実施例1:

$m=1.6$ 、 $n=0.8$ で表されるCa添加 $\alpha$ サイアロン



を得るべく以下の合成を行った。

高純度アルコキシシランからゾルゲル法で合成して得た平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の球状の非晶質二酸化ケイ素粉末を、CaとAlを含む水溶液中に添加して、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。この操作により、二酸化ケイ素表面にCaとAlのクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。その後、空气中で $700^\circ\text{C}$ に加熱してクエン酸塩を酸化物に変換した。得られた仮焼物をメノウ乳鉢でほぐして粉末状の前駆体化合物を得た。前駆体の組成(単位モル%)は、



である。前駆体を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、図1に示すように球状の二酸化ケイ素だけが観察され、CaOと $\text{Al}_2\text{O}_3$ は凝集することなく二酸化ケイ素の表面に層状の微細な粉末として吸着していることが確認された。

次に、この前駆体化合物約 $0.5 \text{g}$ をアルミナボートに入れて、内径 $24 \text{mm}$ のアルミナ炉心管中に置いて、炉心管の外部に発熱体を有する管状炉にセットした。炉心管の一端よりアンモニアガスを流量 $325 \text{ml}/\text{分}$ で導入し、 $500^\circ\text{C}/\text{時}$ の速度で $700^\circ\text{C}$ まで昇温した。この温度よりアンモニアガス流量を $1300 \text{ml}/\text{分}$ に設定すると同時にメタンガスを流量 $19.5 \text{ml}/\text{分}$ で炉内に導入し、引き続き $1500^\circ\text{C}$ まで $200^\circ\text{C}/\text{時}$ の速度で昇温した。当温度で2時間保持したのち、メタンガスの供給を停止し、アンモニア気流中で室温まで冷却した。

得られた合成物は前駆体の形態を保っており、メノウ乳鉢で簡単にほぐすことができた。得られた粉末のX線回折パターン(図2)を調べた結果、 $\alpha$ -サイアロン、 $\beta$ -サイアロン(第2相)、窒化アルミニウム(第3相)の混合物であり、リートベルト解析の結果によれば $\alpha$ サイアロンの含有量は86重量%であった。この粉末をSEMで観察したところ図3に示すように微細で均一な形態が観察された。また粒度分布を測定したところ平均粒径は $1.8 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0031】

実施例2:

$m=1.8$ 、 $n=0.9$ で表されるY添加 $\alpha$ サイアロン

組成式  $Y_{0.6}Si_{9.3}Al_{12.7}O_{0.9}N_{15.1}$

を得るべく以下の合成を行った。高純度アルコキシシランからゾルゲル法で合成して得た平均粒径  $0.3 \mu m$  の球状の非晶質二酸化ケイ素粉末を、Y と Al を含む水溶液中に添加して、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。この操作により、二酸化ケイ素表面に Y と Al のクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。その後、空气中で  $700^\circ C$  に加熱してクエン酸塩を酸化物に変換した。得られた仮焼物をメノウ乳鉢でほぐして粉末状の前駆体化合物を得た。前駆体の組成（単位モル%）は、  
 $2.74\% Y_2O_3 - 12.33\% Al_2O_3 - 84.93\% SiO_2$   
 である。前駆体を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、球状の二酸化ケイ素だけが観察され、 $Y_2O_3$  と  $Al_2O_3$  は凝集することなく二酸化ケイ素の表面に微細な膜状として吸着していることが確認された。

次に、この前駆体化合物約  $0.5 g$  をアルミナボートに入れて、内径  $24 mm$  のアルミナ炉心管中に置いて、炉心管の外部に発熱体を有する管状炉にセットした。炉心管の一端よりアンモニアガスを流量  $325 ml / 分$  で導入し、 $500^\circ C / 時$  の速度で  $700^\circ C$  まで昇温した。この温度よりアンモニアガス流量を  $1300 ml / 分$  に設定すると同時にメタンガスを流量  $19.5 ml / 分$  で炉内に導入し、引き続き  $1500^\circ C$  まで  $200^\circ C / 時$  の速度で昇温した。当温度で 1 時間保持したのち、メタンガスの供給を停止し、アンモニア気流中で室温まで冷却した。

次に、得られた粉末を窒化ホウ素製るつばに再充填し、るつばを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気気を真空とし、室温から  $800^\circ C$  まで毎時  $500^\circ C$  の速度で加熱し、 $800^\circ C$  で純度が  $99.999$  体積% の窒素を導入して圧力を  $0.5 MPa$  とし、毎時  $500^\circ C$  で  $1700^\circ C$  まで昇温し、当温度で 4 時間保持した。

得られた合成物は前駆体の形態を保っており、メノウ乳鉢で簡単にほぐすことができた。得られた粉末の X 線回折パターンを調べた結果、 $\alpha$ -サイアロン、 $\beta$ -サイアロン、窒化アルミニウムの混合物であり、 $\alpha$ -サイアロンの含有量は  $95$  重量% であった。この粉末を SEM で観察したところ微細で均一な形態が観察された。また粒度分布を測定したところ平均粒径は  $4.3 \mu m$  であった。

#### 【0032】

##### 実施例 3；

Ca と Eu を添加した組成式

$Ca_{0.75}Eu_{0.25}Si_{8.625}Al_{13.375}O_{1.375}N_{14.625}$

を得るべく以下の合成を行った。高純度アルコキシシランからゾルゲル法で合成して得た平均粒径  $0.3 \mu m$  の球状の非晶質二酸化ケイ素粉末を、Ca、Eu および Al を含む水溶液中に添加して、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。この操作により、二酸化ケイ素表面に Ca、Eu および Al のクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。その後、空气中で  $700^\circ C$  に加熱してクエン酸塩を酸化物に変換した。得られた仮焼物をメノウ乳鉢でほぐして粉末状の前駆体化合物を得た。前駆体の組成（単位モル%）は、

$6.7\% CaO - 1.12\% Eu_2O_3 -$   
 $15.08\% Al_2O_3 - 77.09\% SiO_2$

である。

次に、この前駆体化合物約  $0.5 g$  をアルミナボートに入れて、内径  $24 mm$  のアルミナ炉心管中に置いて、炉心管の外部に発熱体を有する管状炉にセットした。炉心管の一端よりアンモニアガスを流量  $325 ml / 分$  で導入し、 $500^\circ C / 時$  の速度で  $700^\circ C$  まで昇温した。この温度よりアンモニアガス流量を  $1300 ml / 分$  に設定すると同時にメタンガスを流量  $19.5 ml / 分$  で炉内に導入し、引き続き  $1350^\circ C$  まで  $300^\circ C / 時$  の速度で昇温した。当温度で 2 時間保持したのち、メタンガスの供給を停止し、アンモニア気流中で室温まで冷却した。

次に、得られた粉末を窒化ホウ素製るつばに再充填し、るつばを黒鉛抵抗加熱方式の電

気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気気を真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.5MPaとし、毎時500℃で1550℃まで昇温し、当温度で8時間保持した。

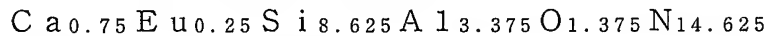
得られた合成物は前駆体の形態を保っており、メノウ乳鉢で簡単にほぐすことができた。粉末X線回折パターンのリートベルト解析の結果によれば $\alpha$ サイアロンの含有量は82重量%であった。この粉末をSEMで観察したところ微細であった。また粒度分布を測定したところ平均粒径は3.6 $\mu$ mであった。

得られた $\alpha$ サイアロンの蛍光測定結果は図4のとおりであり、200nmから500nmの紫外線および可視光で励起されて590nmの黄色の光を発光する蛍光特性を有することが確認された。なお、最も効率よく励起される波長は450nmである。このような蛍光体は、特許文献1に記載の蛍光体であり、本発明の手法によれば、Euを付活した $\alpha$ サイアロン蛍光体の微細な粉末を製造することができる。

#### 【0033】

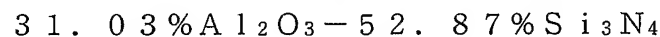
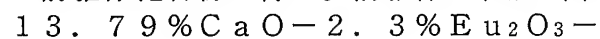
実施例4；

CaとEuを添加した組成式



を得べく以下の合成を行った。

平均粒径0.5 $\mu$ m、酸素含有量0.93重量%、 $\alpha$ 型含有量92%の窒化ケイ素粉末を、Ca、EuおよびAlを含む水溶液中に添加して、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。この操作により、窒化ケイ素表面にCa、EuおよびAlのクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。その後、空气中で700℃に加熱してクエン酸塩を酸化物に変換した。得られた仮焼物をメノウ乳鉢でほぐして粉末状の前駆体化合物を得た。前駆体の組成（単位モル%）は、



である。

次に、この前駆体化合物約0.5gをアルミナボートに入れて、内径24mmのアルミナ炉心管中に置いて、炉心管の外部に発熱体を有する管状炉にセットした。炉心管の一端よりアンモニアガスを流量325ml/分で導入し、500℃/時の速度で700℃まで昇温した。この温度よりアンモニアガス流量を1300ml/分に設定すると同時にメタンガスを流量19.5ml/分で炉内に導入し、引き続き1300℃まで300℃/時の速度で昇温した。当温度で2時間保持したのち、メタンガスの供給を停止し、アンモニア気流中で室温まで冷却した。

次に、得られた粉末を窒化ホウ素製るつぼに再充填し、るつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気気を真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.5MPaとし、毎時500℃で1700℃まで昇温し、当温度で4時間保持した。

得られた合成物は前駆体の形態を保っており、メノウ乳鉢で簡単にほぐすことができた。粉末X線回折パターンのリートベルト解析の結果によれば $\alpha$ サイアロンの含有量は90重量%であった。この粉末をSEMで観察したところ微細であった。また粒度分布を測定したところ平均粒径は3.3 $\mu$ mであった。

得られた $\alpha$ サイアロンの蛍光測定結果は図5のとおりであり、200nmから500nmの紫外線および可視光で励起されて600nmのオレンジ色の光を発光する蛍光特性を有することが確認された。なお、最も効率よく励起される波長は410nmである。このような蛍光体は、特許文献1に記載の蛍光体であり、本発明の手法によれば、Euを付活した $\alpha$ サイアロン蛍光体の微細な粉末を製造することができる。

#### 【0034】

実施例5～11；

実施例 1 と同じ前駆体化合物を用いて各条件で還元窒化反応処理を行ったところ、表 1 に示す粉末が得られた。

【0035】

【表 1】

表 1. 実施例 5~11

	合成温度 (°C)	保持時間 (時間)	昇温速度 (°C/時間)	窒化反応率 (%)	主構成相
実施例 5	1500	2.0	500	100	$\alpha$ -サイアロン、 $\beta$ -サイアロン(33%)
実施例 6	1500	2.0	750	100	$\alpha$ -サイアロン、 $\beta$ -サイアロン(46%)
実施例 7	1500	2.0	300	100	$\alpha$ -サイアロン、 $\beta$ -サイアロン(30%)
実施例 8	1400	2.0	200	97	$\alpha$ -サイアロン
実施例 9	1425	4.0	200	99	$\alpha$ -サイアロン
実施例 10	1450	1.0	200	98	$\alpha$ -サイアロン
実施例 11	1500	0.5	200	100	$\alpha$ -サイアロン

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明の製造方法により得られるサイアロン蛍光体は、従来のサイアロン粉末より微細で高純度であり、蛍光体として適している。このような微細な蛍光体粉末は、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどにおいて好適であり、この種分野における材料設計において、新規性のある有用な材料を提供した意義は大きいし、産業の発展に大いに寄与することが期待される。

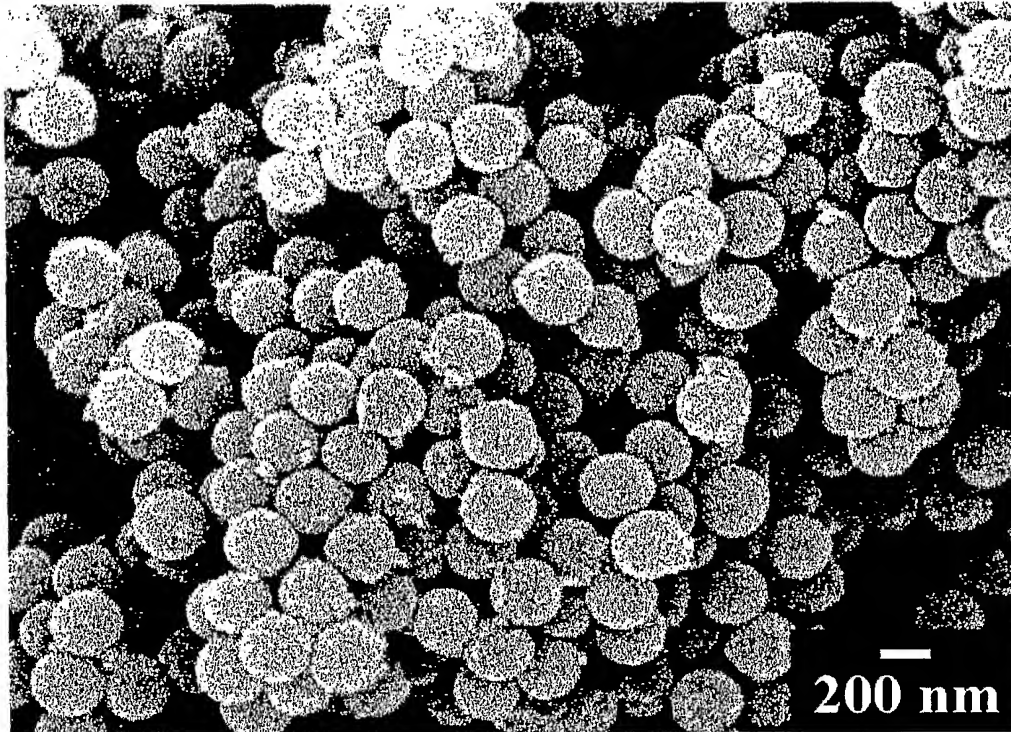
【図面の簡単な説明】

【0037】

- 【図 1】 Ca 含有  $\alpha$  サイアロン (実施例 1) 前駆体の SEM 写真
- 【図 2】 Ca 含有  $\alpha$  サイアロン (実施例 1) 合成物の X 線回折パターン
- 【図 3】 Ca 含有  $\alpha$  サイアロン (実施例 1) 合成物の SEM 写真
- 【図 4】 Eu 含有酸窒化物 (実施例 3) の励起・発光スペクトル
- 【図 5】 Eu 含有酸窒化物 (実施例 4) の励起・発光スペクトル

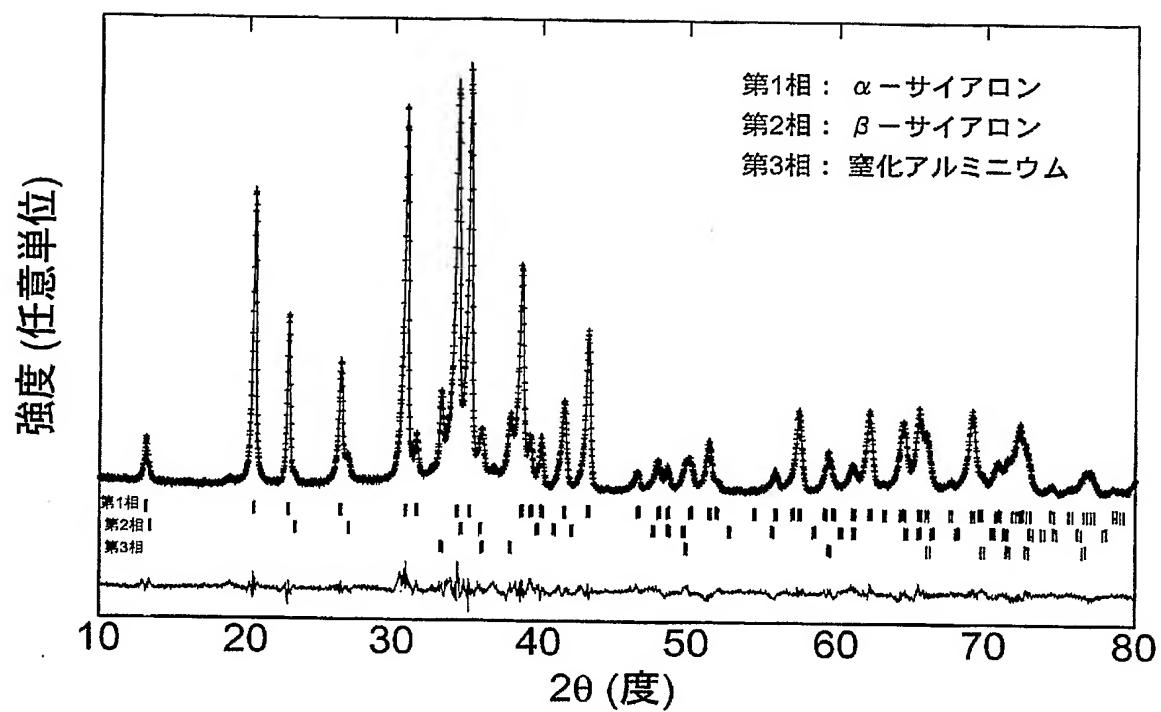


【書類名】 図面  
【図 1】

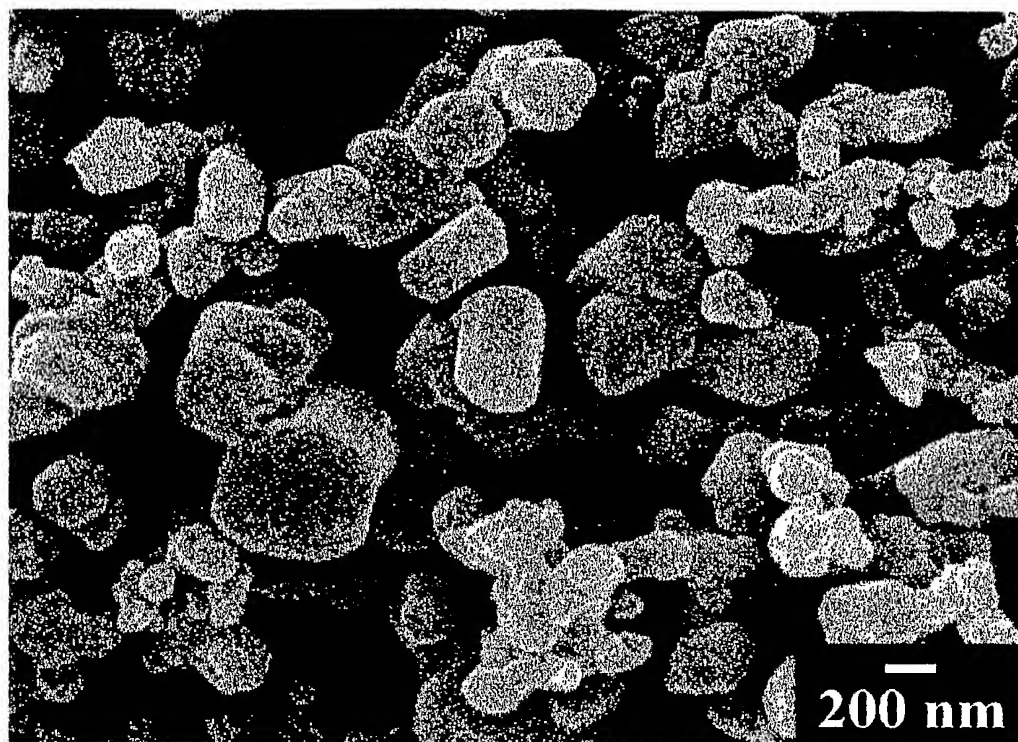




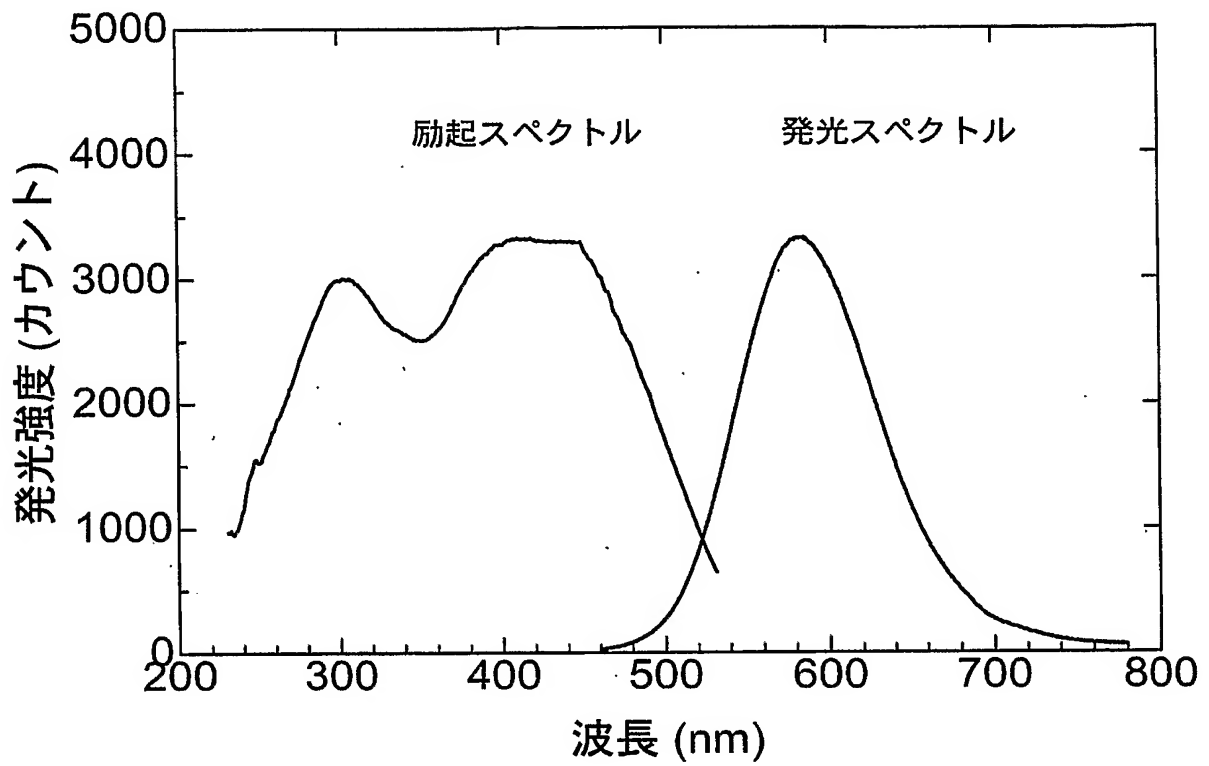
【図 2】



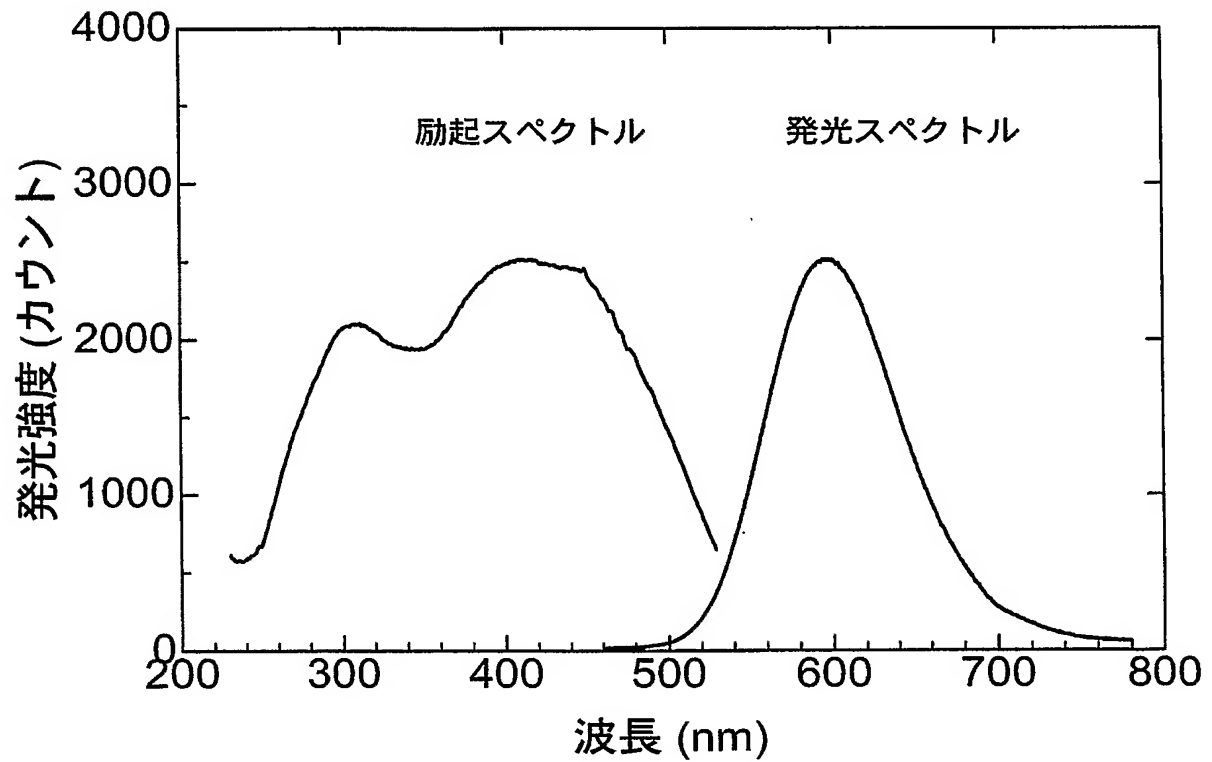
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蛍光体用途に適した、不純物混入による着色のない微細な  $\alpha$  サイアロン粉末を主体とする酸窒化物粉末を提供すること。

【解決手段】 M、Si、Al、O の元素（ただし、M は Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物）を少なくとも含む前駆体化合物に対して還元窒化雰囲気中で加熱処理を施し、前駆体中の酸素含有量を減少させるとともに窒素含有量を増加させることによって、酸窒化物粉末を製造する。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 4 - 1 2 9 1 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 2 3 2 3 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目 2 番 1 号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構